Überreicht vom Verfasser

Über »durchschnittliche maximale Abweichung« bei Brown'scher Molekularbewegung und Brillouin's Diffusionsversuche

Von

M. v. Smoluchowski

Aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung II a, 124. Band, 3. und 4. Heft

Wien, 1915

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Druckschriften

der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien

(Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse).

Periodische Publikationen.

[Physik.]

Aus den Sitzungsberichten, 121. Bd. (1912).

Altberg W., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXVIII. Anwendung des Luftwiderstandes zur Messung der Gasgeschwindigkeiten. (Mit 2 Textfiguren.) K 0·40

Brommer A., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XVIII. Luftelektrische Messungen während der partiellen Sonnenfinsternis am 17. April 1912. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·50

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXVII. Über die Absorption der γ-Strahlen des Radiums *C*. (Mit 1 Tafel und 4 Textfiguren.) . . . . . K 1·20

Exner F. und Haschek E., Mitteilungen aus dem Institute für Radiumforschung. XIX. Spektroskopische Untersuchung des Ioniums. . . . . K 0·20

Flamm L. und Mache H., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XIII. Über die quantitative Messung der Radiumemanation im Schutzringplattenkondensator. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·90

Hann J., v., Die täglichen Änderungen der Windstärke auf dem Gipfel des Ben Nevis (und des Tsukubasan im Anhang.) . . . . K 1·10

Haschek E. und Hönigschmid O., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXI. Zur Frage der Reinheit des internationalen Radiumstandards. . . . K 0·30

Hess V. F., Mitteilung aus dem Institut für Radiumforschung. XXV. Die Wärmeproduktion des von seinen Zerfallsprodukten befreiten Radiums. (Mit 1 Textfigur.) . . K 0·40

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXX. Beobachtungen der durchdringenden Strahlung bei sieben Freiballonfahrten. . . . . K 1·—

Hönigschmid O., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXIX. Revision des Atomgewichtes des Radiums durch Analyse des Radiumbromids. (Mit 1 Textfigur.) K 1·—

Kailan A., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XX. Über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd sowie auf Benzaldehyd selbst. . . . . K 0·80

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXI. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 3. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige anorganische Verbindungen. . . . . K 1·—

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXII. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 4. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf einige organische Verbindungen und Reaktionen. . K 0·60

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXII. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 5. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf sterilisierte wässerige Rohrzuckerlösungen. . . . K 0·30

Knaffl-Lenz E., v. und Wiechowski W., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XV. Über die Wirkung von Radiumemanation auf Mononatriumurat. K 0·50

Kofler M., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXIII. Die Löslichkeit der Ra-Emanation in Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·50

Lang V., v., Über äquivalente Zwillingsachsen. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·40

Mayer A., Bestimmung des elektrischen Elementarquantums aus Messungen an zerstäubten Metallen. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 1·—

Meyer St. und Hess V. F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XVII. Zur Definition der Wiener Radiumstandardpräparate. (Mit 4 Textfiguren.) . . . K 1·20

— und **Paneth F.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXIII. Über die Intensität der α-Strahlung von Uran. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·50

— und **Przibram K.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXIV. Über einige neue Erscheinungen bei der Beeinflussung von Gläsern und Mineralien durch Becquerelstrahlung. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·40

Paneth F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXIV. Über eine neue Methode zur Konzentrierung von Polonium. . . . . K 0·20

Pöch R., XXIX. Mitteilung der Phonogramm-Archivs-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Beschreibung und Gebrauchsanweisung zur Type IV des Archivphonographen. (Mit 4 Textfiguren.) . . . . K 0·60

Przibram K., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XII. Ein einfacher Versuch zur Demonstration der Reichweite (Range) der α-Strahlen. (Mit 1 Textfigur.) K 0·50

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XIV. Über den Phosphorgehalt der Phosphornebelteilchen. . . . . K 0·40

Aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathem.-naturw. Klasse, Abteilung IIa, 124. Band, 3. und 4. Heft, 1915

Über »durchschnittliche maximale Abweichung« bei Brown'scher Molekularbewegung und Brillouin's Diffusionsversuche

Von

M. v. Smoluchowski

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1915)

In dem Göttinger Vortrage über Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik[1] hatte ich behufs Charakterisierung der bei gewisser Beobachtungsdauer zu erwartenden Ausnahmsfälle den Begriff der innerhalb einer gewissen Zeit eintretenden »durchschnittlichen maximalen Abweichung« eines molekularen Systems aus seinem Normalzustande eingeführt. Dieser Begriff enthält in sich eine doppelte Durchschnittsbildung, indem er ein Mittel darstellt über eine Schar analoger Systeme, deren Anfangslagen nach dem Wahrscheinlichkeitsgesetze stationären Gleichgewichtes[2] verteilt sind und bei denen die jenem Zeitintervall entsprechenden durchschnittlichen Maximalabweichungen aus der Anfangslage beobachtet werden. Letzteres ist also der einfachere Begriff und darunter verstehen wir das arithmetische Mittel der maximalen einseitigen Elongationen, welche bei wiederholten, jedesmal über jenen Zeitraum erstreckten Versuchen auftreten.

Nebstbei erwähnte ich damals, daß im Falle gewöhnlicher Brown'scher Molekularbewegung die durchschnittliche Maximalelongation aus der Anfangslage merklich größer sei

[1] Vorträge über die kinet. Theorie der Materie und Elektr., Teubner, 1914, p. 89.

[2] Kurz gesagt: »deren Anfangslagen kanonisch verteilt sind.«

als die mittlere Elongation, und zwar daß das Verhältnis dieser zwei Größen wachse wie die Quadratwurzel aus dem Logarithmus der Beobachtungszeit. Hierdurch angeregt, hat Przibram unlängst eine experimentelle Untersuchung[1] über Maximalabweichungen — in etwas anderem Sinne des Wortes — angestellt; der Unterschied besteht nämlich darin, daß wir die Maximalwerte in bezug auf sämtliche während der betreffenden Zeitstrecke auftretenden Elongationen bilden, während Przibram unter Maximalwert den größten unter den voneinander unabhängigen Werten versteht, welche sich bei n-maliger Beobachtung einer dem Gauß'schen Fehlergesetz Genüge leistenden Erscheinung ergeben. Hierbei konstatierte Przibram empirisch die angenäherte Proportionalität jener durchschnittlichen Maximalabweichung mit der Wurzel aus dem Logarithmus der Anzahl von Beobachtungen und von Hasenöhrl wurde auch eine gewisse theoretische Begründung dieser Regel gegeben.

Nun habe ich aber bei näherer Überlegung gefunden, daß zwar bei einer gewissen Klasse von Fällen die maximale Abweichung auch in der von mir gebrauchten Bedeutung tatsächlich proportional ist der Wurzel aus dem Logarithmus der Beobachtungszeit, daß aber meine ursprüngliche Angabe unrichtig war, indem die diesbezügliche Berechnung nicht den Voraussetzungen entsprach, welche die gewöhnliche Brownsche Molekularbewegung charakterisieren.

Für dieselbe läßt sich im Gegenteil nachweisen, daß bei längerer Zeitdauer die durchschnittliche einseitige Maximalelongation aus der Anfangslage zur mittleren Elongation in einem konstanten Verhältnis steht. Auf die übrigen Ausführungen jenes Artikels hat diese Berichtigung gar keinen Einfluß; da aber die hier auftretenden Beziehungen auch in anderen Problemen[2] eine Rolle spielen, mag nun die Sache

[1] K. Przibram, Phys. Zeitschr., *15,* 766 (1914). Es ist dies eigentlich eine empirische Konstatierung einer allgemeinen, rein mathematischen Regel, welche zufälligerweise gerade bei dem auf Brown'sche Bewegung bezüglichen Zahlenmaterial vorgenommen wurde. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich dagegen um Auffindung gewisser physikalischer Beziehungen.

[2] Siehe die folgende Arbeit.

etwas ausführlicher dargestellt werden, um so mehr als wir hierdurch auch in Stand gesetzt werden, eine interessante experimentelle Arbeit von Brillouin einer kritischen Analyse zu unterziehen.

Die Brown'sche Molekularbewegung läßt sich bekanntlich mit einem Glückspiel vergleichen, bei welchem in gleichen Zeitintervallen τ eine zufällige, positive oder negative, Verschiebung δ in der Richtung der X-Achse stattfindet. Die X-Projektion der in gewisser Zeit erlangten Gesamtverschiebung ist dann gleich dem Überschuß der positiven über die negativen Einzelereignisse.

Es entsteht also die Frage: Wenn die Wahrscheinlichkeiten für ein positives oder negatives Einzelergebnis gleich groß sind, wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit, daß innerhalb von m Würfen der Maximalüberschuß n auftritt? Behufs Beantwortung derselben gehen wir schrittweise vor, indem wir vor allem erwägen:

1. Wie groß die Wahrscheinlichkeit a_{nm} ist, daß der positive Überschuß n zum ersten Male beim m-ten Wurf auftrete, d. h. daß er wohl beim m-ten Wurf, aber bei keinem der vorangegangenen $(m-1)$ Würfe aufgetreten sei. Durch sukzessive Berechnung der betreffenden a_{nm} für zunehmende m bei festgehaltenen $n = 1, 2, 3 \ldots$ und durch Einordnung derselben in ein nach Art der Tafel der Binomialkoeffizienten aufgebautes Schema erhalten wir das nachstehende Bild:

$n =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$m = 1$	$\frac{1}{2}$								
2		$\frac{1}{4}$							
3	$\frac{1}{8}$		$\frac{1}{8}$						
4		$\frac{2}{16}$		$\frac{1}{16}$					
5	$\frac{2}{32}$		$\frac{3}{32}$		$\frac{1}{32}$				
6		$\frac{5}{64}$		$\frac{4}{64}$		$\frac{1}{64}$			
7	$\frac{5}{128}$		$\frac{9}{128}$		$\frac{5}{128}$		$\frac{1}{128}$		
8		$\frac{14}{256}$		$\frac{14}{256}$		$\frac{6}{256}$		$\frac{1}{256}$	
9	$\frac{14}{512}$		$\frac{28}{512}$		$\frac{20}{512}$		$\frac{7}{512}$		$\frac{1}{512}$

Wie man sieht, ist das rekursive Bildungsgesetz der Koeffizienten a_{nm} etwas ähnlich wie jenes der entsprechenden Binomialkoeffizienten und so wird man auf die zahlenmäßige Beziehung geführt, daß erstere gleich dem $\frac{n}{m\,2^m}$ Teil der letzteren sind.

Die Wahrscheinlichkeit a_{nm}, daß der positive Überschuß n zum ersten Male beim m-ten Wurf auftrete, beträgt somit:

$$a_{nm} = \frac{n}{m\,2^m}\binom{m}{\frac{m-n}{2}}. \tag{1}$$

Im Spezialfalle für $n = 1$ habe ich diese Formel, welche dann die (von $m = 3$ an brauchbare) Gestalt annimmt:

$$a_{1m} = \frac{1.3.5.7\ldots(m-2)}{2.4.6.8\ldots(m-1)}\,\frac{1}{m+1}, \tag{2}$$

bereits in dem vorerwähnten Göttinger Vortrage (p. 114) benutzt, um zu zeigen, daß die zur Erreichung eines gewissen Überschusses durchschnittlich erforderliche Zeit unendlich groß ist.

Weiter findet man hieraus:

2. Der durchschnittliche Betrag des beim m-ten Wurf zum ersten Mal erreichten Überschusses beträgt:

$$\sum_{n=1}^{n=m} n\,a_{nm} = \frac{1}{2}. \tag{3}$$

3. Die Wahrscheinlichkeit, daß beim m-ten Wurf irgendein vorher noch nicht erreichter Überschuß auftrete, beträgt:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{n=1}^{n=m} a_{nm} &= \frac{1}{2}\,\frac{1.3.5.7\ldots(m-2)}{2.4.6.8\ldots(m-1)} \quad \text{für ungerade } m \\ \sum_{n=2}^{n=m} a_{nm} &= \frac{1}{2}\,\frac{1.3.5.7\ldots(m-1)}{2.4.6.8\ldots m} \quad \text{für geradzahlige } m \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Diese Ausdrücke sind also für ein gerades m und die darauffolgende ungerade Zahl gleich groß.

4. Falls im ganzen m Würfe gemacht werden, handelt es sich nun um die Wahrscheinlichkeit b_{nmk}, daß ein Maximalüberschuß n beim k-ten Wurf auftrete. Dieselbe ist offenbar gleich dem Produkt aus der Wahrscheinlichkeit, daß beim k-ten Wurf ein vorher noch nicht erreichter Überschuß n auftrete, mit der Wahrscheinlichkeit, daß derselbe bei den nachfolgenden $(m-k)$ Würfen nicht überschritten werde. Indem man letztere aus (2) berechnet, erhält man so den [für ungerade $(m-k)$ gültigen] Ausdruck:

$$b_{nmk} = a_{nk}\left[1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{8} - \frac{1}{16} - \frac{5}{128} \ldots - \frac{1.3.5\ldots(m-k-2)}{2.4.6\ldots(m-k-1)}\,\frac{1}{m-k+1}\right]. \qquad (5)$$

5. Nun wird die Wahrscheinlichkeit A_{nm}, daß bei m Würfen irgend einmal ein Maximalüberschuß n auftritt, durch Summierung der Ausdrücke b_{nmk} nach den k erhalten:

$$A_{nm} = \sum_{k=n}^{k=m} b_{nmk}.$$

Durch Ausführung der Berechnung überzeugt man sich, daß sie beträgt:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für } \left.\begin{array}{l} n = m \\ n = m-1 \end{array}\right\} & A_{nm} = \binom{m}{0}\frac{1}{2^m} \\ \left.\begin{array}{l} n = m-2 \\ n = m-3 \end{array}\right\} & A_{nm} = \binom{m}{1}\frac{1}{2^m} \\ \left.\begin{array}{l} n = m-4 \\ n = m-5 \end{array}\right\} & A_{nm} = \binom{m}{2}\frac{1}{2^m} \text{ usw.} \end{array}\right\} \qquad (6)$$

Dieselben Ausdrücke ergeben sich übrigens auch in anderer Weise, indem man berücksichtigt, daß $\sum_{k=n}^{k=m} a_{nk}$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß innerhalb der ersten m Würfe

ein vorher noch nicht erreichter Überschuß n erhalten werde. Falls nun der betreffende Überschuß bis zum m-ten Wurfe nicht noch weiter auf $n+1$ wächst, muß er wieder abnehmen (respektive stationär bleiben), erhält also den Charakter eines Maximalüberschusses.

Somit wird:

$$A_{nm} = \sum_{k=n}^{k=m} a_{nk} - \sum_{k=n+1}^{k=m} a_{n+1\,k},$$

was die gleichen Werte ergibt wie die obige Ableitung.

6. Somit erhält man den durchschnittlichen Wert des bei m Würfen auftretenden positiven Maximalüberschusses $\overline{E_m}$ (wobei negative Überschüsse als Null angesehen werden):

$$\overline{E_m} = \sum_{n=1}^{n=m} n\,A_{nm}.$$

Beschränken wir uns zur Vereinfachung der Schreibweise auf gerade m, so wird dies:

$$\overline{E_m} = \frac{1}{2^m}\left\{\binom{m}{0}[m+(m-1)] + \right.$$
$$+\binom{m}{1}[(m-2)+(m-3)] +$$
$$+\binom{m}{2}[(m-4)+(m-5)] + \ldots$$
$$\left. + \ldots \binom{m}{\frac{m}{2}-1}[2+1]\right\}. \quad (7)$$

Vergleichen wir nun damit den Durchschnittswert des gewöhnlichen Überschusses, welcher beim m-ten Wurf zustande kommt.

Bekanntlich ist die Wahrscheinlichkeit der Erlangung eines Überschusses n beim m-ten Wurfe gleich: $\frac{1}{2^m}\binom{m}{\frac{m-n}{2}}$.

Somit ist der durchschnittliche Absolutbetrag des beim m-ten Wurfe auftretenden Überschusses (im Falle geradzahliger m):

$$\overline{|\Delta|} = \frac{1}{2^{m-1}}\left\{ m\binom{m}{0} + (m-2)\binom{m}{1} + (m-4)\binom{m}{2} + \ldots + \ldots 2\binom{m}{\frac{m}{2}-1}\right\}. \tag{8}$$

Die Differenz der beiden Ausdrücke wird also:

$$\overline{|\Delta|} - \overline{E}_m = \frac{1}{2^m}\left\{\binom{m}{0} + \binom{m}{1} + \binom{m}{2} + \ldots \binom{m}{\frac{m}{2}-1}\right\}.$$

Der Klammerausdruck hat den Wert 2^{m-1}, wie man durch Entwicklung von $(1+1)^m$ konstatiert, somit ist:

$$\overline{E}_m = \overline{|\Delta|} - \frac{1}{2}. \tag{9}$$

Da nun die Größe $\overline{|\Delta|}$ angenähert proportional mit $\sqrt{m}$ wächst, so sieht man, daß der durchschnittlich innerhalb von m Würfen einmal auftretende einseitige Maximalüberschuß für große Zahlen m übereinstimmt mit dem durchschnittlichen Absolutwerte des beim m-ten Wurf auftretenden Überschusses:

$$\lim \overline{E}_m = \overline{|\Delta|}. \tag{10}$$

Somit wird auch bei Brown'scher Bewegung für längere Zeitdauer die durchschnittliche Maximalverschiebung in positiver Richtung (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämtliche Teilchen bezieht und jene, die immer auf der negativen Seite geblieben sind, mit dem Werte Null eingestellt werden) zahlenmäßig gleich dem durchschnittlichen Absolutwert der am Schlusse des betreffenden Zeitraumes erreichten Elongationen aus der Anfangslage.[1]

---

[1] Sie steht also zur mittleren Elongation $\sqrt{\overline{\Delta^2}}$ in dem Verhältnis:

$$\overline{E}_m = \overline{|\Delta|} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\sqrt{\overline{\Delta^2}}.$$

Den Unterschied zwischen Maximalelongation $\overline{E_m}$ und Endelongation kann man auch in folgender Weise charakterisieren. Von den die Brown'sche Bewegung ausführenden Teilchen besitzt am Schlusse der Zeit t die Hälfte eine durchschnittliche positive Elongation $+|\overline{\Delta}|$ und die Hälfte eine ebenso große negative Elongation $-|\overline{\Delta}|$. Handelt es sich uns, wie in der ganzen obigen Überlegung, bloß um positive Verschiebungen und werden negative Werte derselben nicht mitgezählt, so hat also der Durchschnitt der positiven Verschiebungen, bezogen auf die Gesamtzahl der Teilchen, den Wert $\frac{|\overline{\Delta}|}{2}$, während die im Laufe der Zeit t irgend einmal eingetretene positive Maximalelongation den Durchschnittswert $|\overline{\Delta}|$ besitzt.

Es ist natürlich von vornherein klar, daß die einseitige Maximalelongation im allgemeinen größer sein muß als die schließlich erreichte Endelongation und im obigen Sinne könnte man sagen, daß sie durchschnittlich zweimal so groß ist.[1]

Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß unser Satz nur für die Brown'sche Bewegung und für analoge »astatische« Molekularsysteme gilt. Handelt es sich dagegen um ein molekulares System mit stabiler Gleichgewichtslage, so wird die Größe $|\overline{\Delta}|$ mit der Zeit einem bestimmten endlichen Grenzwert zustreben, während die einmalige Maximalelongation schließlich über jede Grenze wachsen muß.

In letztere Kategorie gehört ein sehr häufiger Grenzfall: Nehmen wir an, es handle sich um irgendein »statisches« Molekularsystem, bei welchem der gewöhnliche Fall stabilen Gleichgewichtes herrscht, indem die behufs Verschiebung aus dem Normalzustand heraus geleistete Arbeit eine quadratische Funktion der Verschiebungskoordinate ist (z. B. Brown'sche Bewegung eines Teilchens, auf welches eine in die Ruhelage

---

[1] Noch größer müßte der maximale Absolutbetrag der innerhalb einer gewissen Zeitstrecke auftretenden Elongationen sein, eine Größe, mit der wir uns im übrigen hier nicht zu beschäftigen haben werden.

gerichtete elastische Kraft einwirkt[1]). Nehmen wir weiter an, daß wir dasselbe in (äquidistanten) Zeitintervallen beobachten, welche so lang sind, daß man die Zustände in den aufeinanderfolgenden Zeitpunkten als voneinander annähernd unabhängig ansehen darf.

In diesem Falle gilt für die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Elongation aus der Normallage das Gaußische Fehlergesetz[2] ohne Rücksicht auf den vorhergehenden Zustand:

$$W(x)\,dx = A\,e^{-\alpha x^2}\,dx$$

und die durchschnittliche, in beliebig langer Zeit erreichte Absolutelongation beträgt:

$$|\overline{\Delta}| = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}},$$

während sich auf die Berechnung der durchschnittlichen Maximalelongation die früher erwähnten, ursprünglich in anderem Zusammenhang entstandenen Überlegungen von Przibram und Hasenöhrl übertragen lassen. Es folgt daraus, daß letztere für eine große Zahl m von Beobachtungen annähernd im Verhältnis von $\sqrt{\log m}$ wächst.

Eingangs bemerkten wir schon, daß unsere Überlegungen auch eine praktische Anwendung finden, und zwar im Hinblick auf gewisse, von L. Brillouin[3] behufs Messung der Diffusion von Emulsionen angestellte Versuche, zu deren Besprechung wir nun übergehen wollen. Wird nämlich eine Glaswand mit einer schwach angesäuerten Gummiguttemulsion in Berührung gebracht, so bleiben die auf die Wand auftreffenden Emulsionsteilchen an derselben haften. Die dadurch bewirkte Verarmung der anliegenden Schichten wird aber teilweise durch Diffusion aus dem Innern der Flüssigkeit ausgeglichen, so daß auf Grund der Zahl der in einer gewissen

---

[1] Gött. Vortrag, p. 105; Bull. Acad. Cracovie, 1913, p. 418; in diesem Beispiele müßten die Zeitintervalle groß sein im Verhältnis zu $\frac{1}{\beta}$. Auch das in jenem Vortrag erwähnte Beispiel p. 100 gehört hierher, falls die Teilchenzahl und die Zeitintervalle genügend groß gewählt werden.

[2] Gött. Vortrag, Gleichung (14).

[3] L. Brillouin, Ann. chim. phys., *27*, 412 (1912).

Zeit sich ansetzenden Teilchen der Wert des Diffusionskoeffizienten erschlossen werden kann.

Um die Versuchsresultate theoretisch zu verwerten, nimmt Brillouin an, daß die Hälfte der Teilchen nach der einen Seite, die Hälfte nach der anderen wandert, so daß also in der Zeit t sich die Anzahl

$$A = \frac{N}{2} \Delta \tag{10}$$

derselben an die Flächeneinheit der Wand ansetzt, wo N die Anzahl Teilchen pro Volumeinheit, Δ die in der Zeit t erlangte mittlere Verschiebung der Teilchen in der X-Richtung bedeutet, welch letztere bekanntlich gleich ist:

$$\Delta = \sqrt{\overline{\Delta_x^2}} = \sqrt{2\,D\,t}. \tag{11}$$

Somit setzt Brillouin schließlich:

$$D = \frac{2\,A^2}{N^2\,t}. \tag{12}$$

Demgegenüber bemerken Svedberg und Westgren[1] ganz richtig, daß hier nicht die mittlere, sondern die durchschnittliche Verschiebung in Betracht komme, deren Absolutwert im Verhältnis $\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ kleiner sei als jene. Somit sollte gelten:

$$A = N \sqrt{\frac{D\,t}{\pi}}. \tag{13}$$

Aber auch diese Überlegungsweise erscheint uns mangelhaft, denn es kommt ja nicht nur auf die am Ende der Zeit t erlangte Elongation der Teilchen an, sondern auch auf deren Lagen während des ganzen Zeitraumes t, da alle Teilchen, welche nur einmal mit der Wand in Berührung gekommen sind, schon an derselben haften bleiben müssen und ihre Bewegung gar nicht bis zum Zeitpunkt t fortsetzen können.

---

[1] Th. Svedberg, Jahrb. d. Rad. u. Elektr., *10*, 493 (1913); A. Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem., *89*, 65 (1914).

Will man also die Sache ganz streng durchführen, so muß man offenbar auf die vorher abgeleitete Formel (1) zurückgreifen. Man denke sich nämlich die Emulsion im ungestörten Anfangszustand als ein System von äquidistanten Teilchen, welche sich dann infolge der Molekularbewegung mit gleicher Wahrscheinlichkeit gegen die Wand zu wie von derselben weg verschieben. Schematisieren wir den Vorgang so, daß in Intervallen τ eine der Teilchendistanz δ gleiche Verschiebung stattfindet, so entspricht das bekanntlich einer Brown'schen Molekularbewegung, welche durch einen Diffusionskoeffizienten $D = \frac{\delta^2}{2\tau}$ charakterisiert ist.

Nun werden bei der m-ten Wiederholung des Verschiebungsvorganges diejenigen Teilchen an die Wand stoßen, welche die entsprechende Gesamtverschiebung $n\delta$ zum ersten Mal beim m-ten »Wurf« erhalten haben. Die durchschnittliche Anzahl derselben beträgt bei Anwendung unserer früheren Bezeichnungsweise:

$$\sum_{n=2}^{n=m} a_{nm} \quad \text{oder} \quad \sum_{n=1}^{n=m} a_{nm},$$

je nachdem die Zahl m gerade oder ungerade ist; dabei bezieht sich die Summierung, ebenso wie in der Formel (4), im ersteren Fall auf sämtliche geradzahlige, im zweiten auf die ungeradzahligen n. Nun läßt sich mit Hilfe der Stirlingschen Formel der Näherungswert entwickeln:

$$\Sigma a_{nm} = \lim \frac{1}{2} \frac{1.3.5\ldots(m-1)}{2.4.6\ldots m} =$$

$$= \lim \frac{1}{2} \frac{m!}{2^m \left(\frac{m}{2}!\right)^2} = \sqrt{\frac{1}{2m\pi}}, \qquad (14)$$

also beträgt die Anzahl der pro Zeiteinheit anklebenden Teilchen:

$$M = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{1}{2m\pi}}.$$

Bemerkt man nun, daß die Beziehungen gelten:

$$m = \frac{t}{\tau}, \quad D = \frac{\delta^2}{2\tau}, \quad N = \frac{1}{\delta},$$

wo N die pro Volumeinheit entfallende Teilchenzahl bedeutet, so sieht man, daß diese Formel übergeht in

$$M = N\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \tag{15}$$

und für die seit Anfang an die Flächeneinheit der Wand angesetzte Teilchenzahl folgt:

$$A = 2N\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \tag{16}$$

Anstatt sich auf die Formeln (1), (4) zu berufen, hätte man aber auch eine weit einfachere Methode versuchen können, indem man sich erinnert, daß die Zusammensetzung der Brown'schen Molekularbewegungen der einzelnen Teilchen als Gesamtbild einen Diffusionsvorgang ergibt und daß auch mathematisch die Formel für Brown'sche Molekularbewegung das der »quellenmäßigen« Zerlegung entsprechende Teilintegral der allgemeinen Diffusionsgleichung bildet. So wird man darauf geführt, die gewöhnliche Diffusionstheorie zur Berechnung der an die Wand geleiteten Substanzmenge zu benutzen, und zwar indem man die Formel anwendet, welche die Verteilung in einer einseitig unendlichen Flüssigkeitssäule darstellt, die anfänglich überall gleiche Konzentration besitzt, aber von der Zeit $t = 0$ angefangen an der Stelle $x = 0$ fortwährend auf der Konzentration Null erhalten wird. Durch letztere Grenzbedingung wird nämlich erreicht, daß die einmal an die Stelle $x = 0$ gewanderte Substanz nicht wieder zurückdiffundiert — was gerade der Wirkung der klebrigen Wand $x = 0$ entspricht.

Somit nehmen wir an:

$$N = N_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy, \tag{17}$$

woraus sich für die durch den Querschnitt $x = 0$ in der Zeiteinheit hindurchtretende Menge

$$M = D \frac{\partial N}{\partial x}\Big|_{x=0}$$

und für die seit Anfang ausgeschiedene Teilchenzahl A genau dieselben Resultate (15), (16) ergeben wie früher.

Von dem Umstande, daß man derart die detaillierte Berechnung der Teilchenverschiebungen durch die weit einfachere makroskopische Diffusionstheorie ersetzen kann, werden wir übrigens bei einer anderen Gelegenheit noch Gebrauch machen.[1] Vergleichen wir dies nun mit dem Ergebnis der Brillouin'schen Berechnungsmethode (13), so sehen wir, daß jene für A ein um die Hälfte zu kleines Resultat ergibt. Das ist unmittelbar verständlich, denn gemäß dem, was über das Verhältnis der maximalen und der Endelongation gesagt wurde, wäre die Gleichung (10) zu ersetzen durch

$$A = N \overline{E_m} = N |\overline{\Delta}|. \tag{18}$$

Die Formel (13) entspricht eben nicht der Voraussetzung, daß die Teilchen an einer klebrigen Wand haften bleiben, sondern daß sie daselbst (gleichsam durch ein weitmaschiges Sieb) in eine von Teilchen freie Flüssigkeitssäule eintreten, aus welcher sie teilweise auch wieder zurückwandern würden.

Da aber Brillouin auf Grund seiner ursprünglichen Formel für D das Verhältnis von chemischem und wahrem Molekulargewicht in naher Übereinstimmung mit Perrin zu $N = 69 \cdot 10^{22}$ bestimmt hat, würde in Wirklichkeit hierfür ein ganz unmöglicher Wert $N = 176 \cdot 10^{22}$ resultieren.

Es ist also anzunehmen, daß in seinen Versuchen noch ein anderer, entgegenwirkender Umstand mitspielt, welcher jenen ungefähr kompensiert. Es liegt nahe, anzunehmen, daß nicht ein jedes an die Wand stoßendes Teilchen sofort an derselben haften bleiben muß. Vor allem aber ist zu bedenken, daß die übliche Formel für Brown'sche Bewegung auf die

---

[1] Siehe die nachfolgende Abhandlung.

unmittelbare Nachbarschaft einer festen Wand gar nicht angewendet werden kann, da der Zähigkeitswiderstand durch deren Gegenwart vermehrt wird.[1] Es kommt dies nur in einer Schichte von der Größenordnung der Teilchendurchmesser in Betracht, aber gerade das Verhalten der Teilchen in der unmittelbaren Nähe der Wand ist ja für das Haftenbleiben wesentlich.

Da kaum eine Aussicht besteht, daß man diesen Umständen durch Vervollkommnung der Rechnung gerecht werden könnte, erscheint leider die Brillouin'sche Versuchsmethode, so geistreich auch ihr Grundgedanke ist, für quantitative Messungen der Diffusion nicht geeignet. Man müßte sie höchstens so modifizieren, daß man gleichzeitig auch die Teilchenverteilung in verschiedenen Entfernungen von der Wand bestimmt, ähnlich wie dies Westgren bei einer anderen, auch sehr hübschen Versuchsanordnung getan hat;[2] allerdings geht hierbei die Einfachheit der Methode verloren.

---

[1] Vgl. H. A. Lorentz, Abhandlungen über theor. Physik, Teubner, 1907, p. 23; J. Stock, Bull. Acad. Cracovie, 1911, p. 18.

[2] A. Westgren, Zeitschr. für phys. Chemie, *89*, 63 (1914). Westgren's mathematische Darstellung der Diffusion der Teilchen, die sich an einer Gefäßwand abgesetzt hatten und sodann von dort aus in die leere Flüssigkeit zurückdiffundieren, ist ganz richtig, falls — wie für seine Versuche wohl anzunehmen — die Dicke der ursprünglich sedimentierten Schichte gering ist. Würde es sich um eine dickere Schichte handeln, so wären Korrektionsglieder einzuführen, die eine gewisse Annäherung an die Formel (17) bewirken würden.

Przibram K., Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. Beiträge zur Frage des elektrischen Elementarquantums. (V. Mitteilung.) (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 1·15

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXV. Über die Brown'sche Bewegung nicht kugelförmiger Teilchen. (Mit 4 Textfiguren.) . . . . K 0·70

Rutherford E. und Robinson H., Wärmeentwicklung durch Radium und Radiumemanation. (Mit 5 Textfiguren.) . . . . K 1·10

Tumlirz O., Eine Modifikation der Kirchhoff'schen Methode der Bestimmung freier Flüssigkeitsstrahlen. (Mit 18 Textfiguren.) . . . . K 3·—

Aus den Denkschriften, 88. Bd. (1913).

Hanzlík St., Die räumliche Verteilung der meteorologischen Elemente in den Zyklonen. (Mit 5 Tafeln und 5 Textfiguren.) . . . . K 8·—

Aus den Sitzungsberichten, 122. Bd. (1913).

Bamberger M. und Krüse K., Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. (V. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·70

Becker E., Über Drehfelderscheinungen im elektrostatischen Wechselfeld. (Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.) . . . . K 0·90

Benndorf H., Über die Bestimmung von Azimut und scheinbarem Emergenzwinkel longitudinaler Erdbebenwellen. (Mit 1 Textfigur.) Als »Mitteilung der Erdbeben-Kommission«, Neue Folge, Nr. XLVI erschienen. . . . . K 0·60

Brell H., Nachweis der Äquivalenz des verallgemeinerten Prinzipes der kleinsten Aktion mit dem des kleinsten Zwanges. . . . . K 0·40

— Über eine neue Fassung des verallgemeinerten Prinzipes der kleinsten Aktion. K 0·30

— Über eine neue Form des Gauß'schen Prinzipes des kleinsten Zwanges. . K 0·30

Conrad H., Über die Natur des Voltaffektes. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·50

Defant A., Studien über das Energiespektrum der Sonne. (Mit 8 Textfiguren.) . . K 1·40

Dietzius R., Die Variabilität der Steiggeschwindigkeit von Registrier- und Pilotballonen. K 1·10

Dimmer G., Zur Theorie des Photopolarimeters von Cornu. . . . . K 0·70

— Über die Korrektion des Fehlers durch den herausragenden Faden bei Quecksilberthermometern. (Mit 7 Textfiguren.) . . . . K 0·60

— Über die Fadenkorrektion bei Einschlußthermometern. (Mit 3 Textfiguren.) K 0·45

— Zur Frage der Abhängigkeit des Fadenfehlers bei Quecksilberthermometern von der Länge des herausragenden Fadens und der Temperaturdifferenz zwischen Bad und Umgebung. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·45

Dörr J. N., Über die Fernwirkung der Explosion auf dem Steinfelde bei Wiener-Neustadt (1912, Juni 7). (Mit 1 Karte im Texte.) . . . . K 1·50

Eder J. M., Photographische Sensibilisierung durch Blutfarbstoffe. (Mit 2 Textfiguren.) K 0·40

— Messungen im ultravioletten Funkenspektrum von Metallen nach dem internationalen System (Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, Zn). . . K 0·90

Exner F. M., Über monatliche Witterungsanomalien auf der nördlichen Erdhälfte im Winter. (Mit 5 Karten im Texte und 4 Textfiguren.) . . . . K 2·60

Flamm L. und Mache H., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXVIII. Über die quantitative Messung der Radiumemanation im Schutzringplattenkondensator. (II. Mitteilung.) . . . . K 0·30

— und Mache H., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LIV. Über die quantitative Messung der Radiumemanation im Schutzringplattenkondensator. (III. Mitteilung.) . . . . K 0·50

Forchheimer Ph., Der Wolkenbruch im Grazer Hügelland vom 16. Juli 1913. (Mit 1 Karte.) K 0·60

Friedmann F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLIX. Experimentelle Bestimmung der Schwankungen in der Reichweite bei den einzelnen α-Teilchen. (Mit 4 Textfiguren.) . . . . K 0·60

Hann J., v., Die gleichzeitigen interdiurnen Luftdruck- und Temperaturänderungen auf dem Sonnblickgipfel (3105 *m*) und zu Salzburg (430 *m*) mit Bemerkungen über die unperiodischen Luftdruckschwankungen. . . . . K 2·60

Hattwich J., Über den Zusammenhang zwischen der Intensität des Fluoreszenzlichtes und der des erregenden Lichtes. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·40

Herzfeld K. F., Bemerkungen zum Boltzmann'schen Prinzip. . . . . K 0·40

Hess V. F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLVI. Über den Ursprung der durchdringenden Strahlung. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·90

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LIII. Über das Verhalten der durchdringenden Strahlung in Höhen von 1000 bis 4000 *m*. . . . . K 0·30

Hopfner F., Die Gezeiten im Hafen von Triest. (Mit 1 Doppeltafel.) . . . . K 1·90

Jäger G., Kapillarität, Verdampfung und Molekelgröße. (Mit 4 Textfiguren.) . . . K 0·40

— Die kinetische Theorie des osmotischen Druckes und der Raoult'schen Gesetze. K 0·60

Kailan A., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXIX. Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte. . . . . K 1·10

— Mitteilungen aus dem Institute für Radiumforschung. XL. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 6. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf die Jodide der alkalischen Erden. . . . . . . K 0·80

Kailan A., Mitteilungen aus dem Institute für Radiumforschung. XLI. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 7. . . . . K 0·70

Kerner v. Marilaun F., Synthese der morphogenen Winterklimate Europas zur Tertiärzeit. (Mit 2 Tafeln und 2 Textfiguren.) . . . . K 2·40

Kofler M., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LI. Über die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·60

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LII. Löslichkeit der Ra-Emanation in wässerigen Salzlösungen. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·50

Kresta O., Über die Wärmeleitfähigkeit der Oxyde. (Mit 1 Textfigur.) . . . . . . K 0·60

Lampa A., Über Abstoßungsversuche mit Wechselströmen. . . . . K 0·40

Lang V., v., Über einen Satz der stereographischen Projektion. (Mit 2 Textfiguren.) K 0·40

Lechner A., Theorie der Rollreibung. (Mit 9 Textfiguren.) . . . . K 1·20

Leitinger R., Über Jourdain's Prinzip der Mechanik und dessen Zusammenhang mit dem verallgemeinerten Prinzip der kleinsten Aktion . . . . K 0·90

Lejeune F., Über mutmaßliche Beziehungen zwischen Elastizität und Schmelzwärme der Metalle. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·40

Lohr E., Zu G. Jaumann's elektromagnetischer Theorie für bewegte Medien. . . K 1·30

— Zur Integration der Differentialgleichung $\Delta s = k^2 \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} - 4\pi f$. . K 0·40

Meyer St., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLVIII. Über die Lebensdauer von Uran und Radium. . . . . K 0·40

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. L. Bemerkungen über die Löslichkeit von Radiumemanation und anderen Gasen in Flüssigkeiten. (Mit 4 Textfiguren.) . . . . K 0·70

Paneth F., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLVII. Über kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen. K 0·30

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LV. Über kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen. II. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·60

— und **Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLII. Über Versuche zur Trennung des Radium *D* von Blei . . . . K 0·30

— und **Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLIII. Über Radioelemente als Indikatoren in der analytischen Chemie. . . . . K 0·30

— und **Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLIV. Über die elektrochemische Vertretbarkeit von Radioelementen. (Mit 4 Textfiguren.) K 0·60

— und **Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XLV. Über die Gewinnung von Polonium. . . . . K 0·20

Pöch R., XXXII. Mitteilung der Phonogramm-Archivs-Kommission der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Beschreibung einer modifizierten Type des Archiv-Phonographen mit Motorantrieb und Repetiervorrichtung. (Mit 2 Textfiguren.) K 0·50

Przibram K., Über die Brown'sche Bewegung nicht kugelförmiger Teilchen. II. Mitteilung. Der Reibungswiderstand rotierender Stäbe in Flüssigkeiten. (Mit 7 Textfiguren.) K 0·80

Richtera L., Über die Änderung der Grundempfindungskurven mit der Intensität. (Mit 1 Textfigur.) . . . . K 0·40

Rutherford E. und **Robinson H.**, Über die Masse und die Geschwindigkeiten der von den radioaktiven Substanzen ausgesendeten α-Teilchen. (Mit 1 Tafel und 3 Textfiguren.) K 1·30

Schenkl E., Über eine dem Gauß'schen Prinzipe des kleinsten Zwanges entsprechende Integralform. . . . . K 0·60

Schmidt W., Luftwogen im Gebirgstal; nach Variographenaufzeichnungen von Innsbruck. Zur Beobachtung und Analyse rascher Luftdruckschwankungen III. (Mit 8 Textfiguren.) . . . . K 2·40

Schrödinger E., Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. LI. Radium-*A*-Gehalt der Atmosphäre in Seeham 1813. (Mit 5 Textfiguren.) . . . . . . K 1·80

Schweidler E., v., Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität XLIX. Beobachtungen an der luftelektrischen Station Seeham im Sommer 1912. . . . . K 0·60

Sirk H., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. XXXVII. Ein Druckgefälle im Glimmstrom bei Einwirkung eines transversalen Magnetfeldes. (Mit 10 Textfiguren.) . . . . K 2·20

Spitaler R., Die Achsenschwankungen der Erde als Ursache der Auslösung von Erdbeben. (Mit 6 Textfiguren.) . . . . K 1·—

Sterneck R., v., Zur Theorie der Gezeiten des Mittelmeeres. (Mit 1 Kartenskizze.) . K 2·—

Thaller R., Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität L. Luftelektrische Beobachtungen am Gmundenersee und in Grünau (Almtal, Oberösterreich) im Sommer 1912. (Mit 2 Textfiguren.) . . . . K 0·50

Vogl M., Ladungsbestimmungen an Goldteilchen. . . . . K 0·40

Waßmuth A., Über die Gewinnung der kanonischen Form der Zustandsgleichung aus der statistischen Mechanik. . . . . K 0·60

Wolf K., Ausbreitung elektromagnetischer Wellen von einem Punkt oberhalb der Erdoberfläche. (Mit 3 Textfiguren.) . . . . K 1·20